



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TRABAJO FIN DE ESTUDIOS

Título

Análisis químico sensorial de vinos tintos elaborados con diferentes clones de la variedad Syrah

Autor/es

ESTANISLAO GARCÉS GARCÍA

Director/es

Zenaida Guadalupe Mínguez y LETICIA MARTÍNEZ LAPUENTE ,

Facultad

Facultad de Ciencia y Tecnología

Titulación

Grado en Enología

Departamento

AGRICULTURA Y ALIMENTACIÓN

Curso académico

2017-18



Análisis químico sensorial de vinos tintos elaborados con diferentes clones de la variedad Syrah, de ESTANISLAO GARCÉS GARCÍA

(publicada por la Universidad de La Rioja) se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.

Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

© El autor, 2018

© Universidad de La Rioja, 2018

publicaciones.unirioja.es

E-mail: publicaciones@unirioja.es



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

Facultad de Ciencia y Tecnología

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Enología

Análisis químico sensorial de vinos tintos elaborados con
diferentes clones de la variedad Syrah

Alumno:

Estanislao Garcés García

Tutores:

Leticia Martínez Lapuente

Zenaida Guadalupe Mínguez

Logroño, junio de 2018

ÍNDICE

Contenido

ÍNDICE.....	2
RESUMEN	3
ABSTRACT	4
1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. La variedad Syrah	5
1.2. Variabilidad genética.....	8
1.3. Decaimiento de la variedad Syrah.....	9
1.4. Características agronómicas y enológicas del clon Syrah VN06.....	12
1.5 Compuestos responsables del color	13
2. OBJETIVO	15
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	16
3.1. Vinificación y toma de muestras	16
3.2. Parámetros enológicos generales	18
3.3. Análisis químicos	18
3.3.1. Parámetros de color	18
3.3.2. Compuestos fenólicos monómeros	18
3.3.3. Proantocianidinas.....	18
3.4. Análisis sensorial	19
3.4.1. Análisis descriptivo.....	19
3.4.2. Prueba triangular	21
3.5. Análisis estadístico	22
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	23
4.1. Parámetros enológicos generales	23
4.2. Parámetros de color	24
4.3. Compuestos fenólicos monómeros.....	25
4.4. Proantocianidinas.....	29
4.5. Análisis sensorial	30
4.5.1. Análisis descriptivo.....	30
4.5.2. Prueba triangular	33
5. CONCLUSIONES	34
6. BIBLIOGRAFÍA	35
AGRADECIMIENTOS.....	37

RESUMEN

La Syrah es una variedad muy extendida por todo el mundo con variabilidad de comportamiento que depende de distintos parámetros como son la altitud, la latitud, el tipo de suelo, el clima etc. Con todo esto, se puede disponer de clones cuyas características harán que se adapten a las condiciones requeridas, obteniendo diferentes parámetros muy importantes en la vinificación, como pueden ser el nivel de azúcares, acidez y color, entre otros.

El objetivo de este trabajo es caracterizar enológicamente vinos tintos elaborados con dos clones diferentes de la variedad Syrah: clon C470 (clon francés) y clon VN 06 (clon navarro), en términos de color, compuestos fenólicos monoméricos y poliméricos y análisis sensorial

Los vinos elaborados con el clon C470 mostraron mayores valores de intensidad de color, color total, color debido a antocianos monómeros, color debido a antocianos resistentes al sulfuroso, color debido a antocianos copigmentados, índice de polifenoles totales, *trans* resveratrol, antocianos, flavonoles y taninos totales que los vinos elaborados con el clon VN 06. No se observaron diferencias significativas en el grado medio de polimerización ni en el contenido de ácidos hidroxicinámicos totales de los vinos al final de fermentación maloláctica. En el análisis sensorial, ambos vinos se caracterizaron por una elevada intensidad aromática y sensación de acidez. Los vinos elaborados con el clon VN 06 obtuvieron las mayores puntuaciones para las notas a frutas rojas y azufradas, así como mayor persistencia en boca y tanicidad. Los vinos elaborados con el clon C470 destacaron por mayores notas lácticas y sensaciones amargas. En la cata hedónica, el vino preferido por los catadores fue el vino elaborado con el clon VN 06.

Palabras clave: Vino Syrah, clon, compuestos fenólicos, color, análisis sensorial.

ABSTRACT

Syrah is a very widespread grape variety. Syrah grape variety has variability of behavior according to altitude, latitude, soil, climatology, etc. Enologist can have clones adapted to required conditions in order to obtain different enological parameters such as sugar level, acidity or colour.

The aim of this work is to characterize red wines made with two different Syrah clones: clone C470 (French clone) and clone VN 06 (Navarro clone) in terms of colour, monomeric and polymeric phenolic compounds and sensory analysis.

The wines made with C470 clone showed higher values of colour intensity, total colour, colour due to monomeric anthocyanins, colour due to anthocyanins resistant to sulfur dioxide, colour due to copigmented anthocyanins, total polyphenol index, *trans* resveratrol, anthocyanins, flavonols and total tannins than wines made with VN 06 clone. No significant differences were observed in the mean degree of polymerization and total hydroxycinnamic acids of the wines at the end of malolactic fermentation. In the sensory analysis, both wines showed high aromatic intensity and acidity sensation. Wines made with VN 06 clone had the highest scores for red fruits sulfur notes, as well as they showed the highest persistence in mouth and tannicity. Wines made with C470 clone showed highest lactic notes and bitter sensations. The wine preferred by the tasters was the wine made with VN 06 clone.

Keywords: Syrah wine, clone, phenolic compounds, colour, sensory analysis.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. La variedad Syrah

La Syrah o Shiraz es una variedad de uva tinta cultivada a nivel mundial para la producción de vino tinto. La leyenda de esta variedad sitúa su origen en la ciudad persa de Schiraz en Siracusa (Sicilia), llevada hasta la zona norte del Ródano de la mano de los colonos focenses fundadores de la actual ciudad de Marsella (Hidalgo, 2011). Parece ser que su origen verdadero está en el mismo Ródano, destacando las zonas vitivinícolas de Hermitage, Côte-Rôtie, Cornas, St. Joseph, y más al sur en Côtes-du-Rhône, Châteauneuf-du-Pape, Provenza y Languedoc-Rosellón (Figura 1). Desciende de dos variedades tintas como son la Dureza y la Mondeuse Blanch.

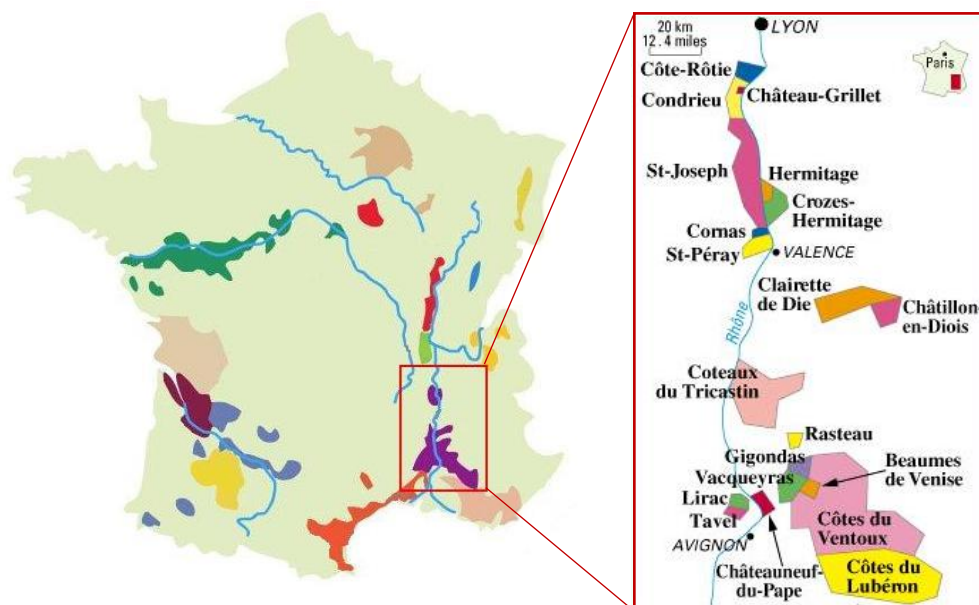


Figura 1. Mapa Francia. Valle del Ródano. (Fuente: Urbina vinos blog).

La variedad Syrah no madura en climas frescos, por lo que necesita climas templados o cálidos. Así, según la región en la que la encontremos, tendrá diferentes comportamientos. La región principal de esta variedad es el valle del Ródano, pudiendo encontrar los vinos de mayor calidad a partir de las terrazas que se elevan sobre este río. Aquí encontramos las denominaciones Côte Rotie y Hermitage.

Por otra parte, Australia es famosa por su Shiraz, cultivada en toda su extensión vitícola produciendo diferentes estilos de vino. Esta variedad llegó a Australia desde Francia, pero tras la filoxera en Europa se recuperó desde Australia para volver a ser, de nuevo, cultivada en Francia. En Australia los principales lugares de plantación del Syrah son las regiones de Hunter Valley, McLaren Valley y Barossa Valley, caracterizadas por su clima caluroso.

Se puede decir que esta variedad está extendida por todo el mundo, produciéndose además en muchos lugares del nuevo mundo como en sud-África, en California y Washington State, Chile en la región de San Antonio y Nueva Zelanda en Hawke's Bay entre otros.

Superficie cultivada

A nivel mundial, la extensión de *Vitis vinífera* se encuentra alrededor de 7,6 millones de hectáreas de superficie (OIV, 2017). La variedad Syrah posee una extensión a nivel mundial próxima a las 35.000 hectáreas cultivadas, ocupando el puesto 40 como variedad de uva más plantada (Hidalgo, 2011).

A nivel del territorio español, la extensión de vid se encuentra cercana a las 975.000 hectáreas (OIV, 2017), donde la variedad Syrah ocupa el undécimo puesto, representando el 1,23 % del total de la extensión, alrededor de 9.000 hectáreas (Hidalgo, 2011).

La plantación de esta variedad se encuentra autorizada en diferentes comunidades autónomas como son el Principado de Asturias, Cantabria, Navarra, Aragón, Cataluña, Baleares, Castilla-León, Madrid, Comunidad Valenciana, Murcia, Extremadura, Andalucía, Canarias y Castilla-La Mancha. Dentro de estas, se debe destacar como variedad recomendada de plantación en Cataluña, Comunidad Valenciana y Extremadura.

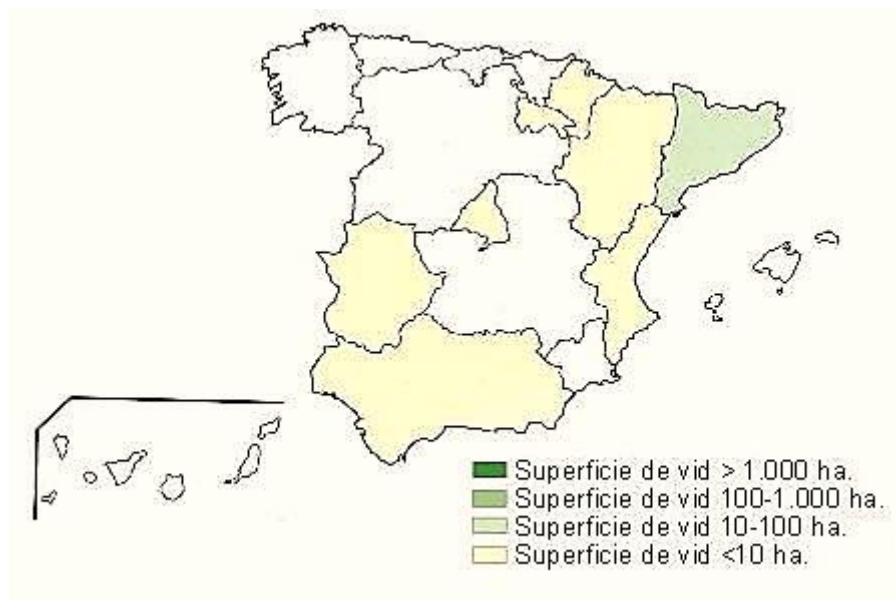


Figura 2. Mapa España y superficie cultivada Syrah. (Fuente: Ministerio de Agricultura).

Características agronómicas

La Syrah es una variedad de brotación y maduración temprana, donde los racimos son de tamaño pequeño, circular y de piel gruesa, con un color azul negro (Hidalgo, 2011). Tiene unos pámpanos largos y frágiles por lo que su conducción se suele realizar en espaldera. La maduración de esta variedad es rápida y con un periodo óptimo de recolección breve debido a su sensibilidad a la podredumbre gris al final de maduración. Otro problema que puede aparecer en la planta es la contaminación por Mildiu, pues es sensible a esta enfermedad. También es sensible a la clorosis y se adapta mal a suelos calizos (Hidalgo, 2011). Prefiere suelos poco profundos, rocosos, y bien drenados, produciendo así los mejores vinos. El límite de producción para obtener calidad en un vino de esta variedad es de unos 6.000 a 7.000 kg/ha, que equivalen a 40-50 hl por hectárea.

Un elevado rendimiento por planta puede ser contraproducente, debido a que agrava el riesgo de decaimiento de la Syrah.

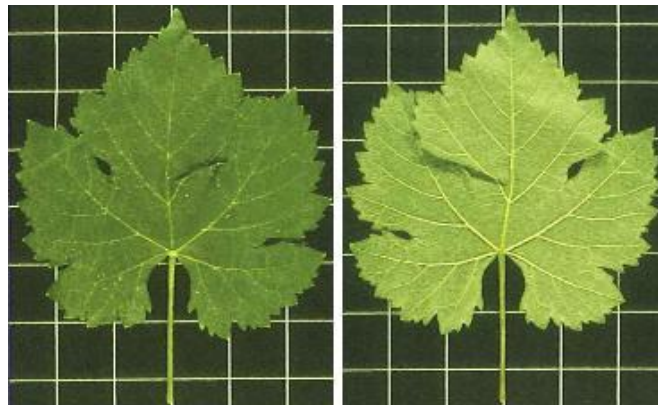


Figura 3. Ampelografía Syrah. Haz y envés. (Fuente: Ministerio de Agricultura).



Figura 4. Racimo en maduración Syrah. (Fuente: Fitoagricola).

Características enológicas y sensoriales

Esta variedad ofrece vinos tintos de alto grado alcohólico, óptimos para la crianza de calidad, de color intenso, aromáticos y muy ricos en polifenoles, especialmente en antocianos. Según estudios analizados, unas óptimas maduraciones de estas bayas muestran valores de 23.9-25.2 ° Brix que equivalen a valores de alcohol probable de 14.1-14.9 y valores de acidez total entre 7.8-8.5 g/L de ácido tartárico (Hidalgo, 2011).

Los vinos producidos poseen unos sorprendentes aromas florales, violeta y clavel, así como a frambuesa, mora, grosella, regaliz y ahumados. En zonas más cálidas los sabores son más cremosos y de chocolate, estando dotados de una gran estructura y riqueza de taninos, que los hace especialmente adecuados para su envejecimiento.

Tradicionalmente en Francia, en el norte del Ródano, la vendimia se elaboraba con los raspones, ahora es preferible eliminarlos y macerar algún tiempo más, evitando de este modo verdores y excesiva tanicidad (Hidalgo, 2011).

1.2. Variabilidad genética

Todas las cepas de vid descienden de una cepa madre determinada, que constituyen una población a la cual se le da el nombre de clon (Hidalgo, 2011). Estos individuos, que son en realidad los diversos fragmentos de una misma cepa, se asemejan entre sí tanto como a aquella. Pero al lado de estas semejanzas, existen diferencias de naturaleza morfológica, como son el tamaño o la forma de los diversos órganos; o culturales, como la productividad, vigor, contenido en azúcar de los mostos. Se admite sin embargo que estas diferencias son debidas únicamente a la influencia de factores externos como son la heterogeneidad del suelo, el microclima, la posición especial de la cepa, etc. Pero no se trata en ninguno de los casos de variaciones de orden interno capaces de transmitirse por multiplicación vegetativa.

Dentro de la variedad Syrah existen diferentes clones. Un clon es el material vegetal obtenido por multiplicación vegetativa de una sola planta. Los clones se analizan para elegir aquellos que produzcan vinos de máxima calidad y tipicidad. De hecho, la selección clonal ofrece un material certificado sanitariamente libre de virosis y homogéneo. Por otro lado, es común el realizar plantaciones de varios clones de la misma variedad para generar una heterogeneidad en el viñedo.

En la variedad Syrah podemos encontrar una gran variedad de clones diferentes. En este Trabajo Fin de Grado se ha elegido el clon 470 debido a sus excelentes características tanto agronómicas como enológicas.

En un estudio previo sobre diferentes clones de la variedad Syrah llevado a cabo durante 10 años consecutivos (Domaine de Jonquieres-Aude, 2001) se analizaron diferentes parámetros enológicos y agronómicos, con el objeto de encontrar el clon de mayor calidad.

Se observó que los clones mostraban una elevada variabilidad de producción por cepa, obteniéndose 2,4 kg/cepa en los clones 382 y 174, y 1,4 kg en el clon 470. En cuanto a la compacidad de los racimos, en una escala sobre 3, se observó en el clon 470, un resultado de 1,2. Este bajo valor será muy importante para una completa maduración de todas las bayas del racimo y para una correcta aireación, dificultando así el crecimiento de *Botrytis cinérea*. Dicho factor es esencial tenerlo en cuenta, debido a la alta sensibilidad de la variedad Syrah a Botrytis. Por otro lado, el clon 470 mostró valores medios en cuanto al tamaño de la baya y peso de racimo. La variabilidad clonal también fue observada en los parámetros enológicos de los vinos elaborados. En cuanto al grado alcohólico de los vinos obtenidos con los diferentes clones, se observaron valores que oscilaron entre 11,8 % vol. y 12,7 % vol., obteniendo los vinos elaborados con el clon 470 una graduación alcohólica media de 12,3 % vol. Por otro lado, los valores de acidez total de los vinos oscilaron entre 7,5 y 8 g de ácido tartárico/L, obteniendo el clon 470 un valor de 7,95 g/L. Este valor de acidez total se debe tener en cuenta a la hora de envejecer y guardar los vinos que se elaborarán posteriormente.

Por estos datos recogidos durante los diferentes años y sus comparaciones, los autores concluyeron que el clon 470 de la variedad Syrah era el de mayor calidad agronómica y enológica.

1.3. Decaimiento de la variedad Syrah

Según el estudio realizado por el Instituto Francés de la Viña y el Vino (IFV) en el año 2014, el decaimiento de la variedad Syrah fue detectado en el año 1990 en el sur de Francia, concretamente en las regiones de Gard y Hérault, al sur del valle del Ródano. Este decaimiento afecta actualmente a casi la totalidad del área de cultivo de la variedad, incluyendo países como España, Argentina, Sud-África, California en Estados Unidos y Chile, entre otros. Informaciones recientes muestran que los síntomas de decaimiento no se han manifestado en Australia.

Este síndrome se caracteriza por la aparición de grietas en la zona del injerto y está asociado a un enrojecimiento foliar en otoño (Figuras 5 y 6). La cepa que presenta estos síntomas morirá en un corto plazo de tiempo, sin llegar a superar la poda invernal. La aparición de las grietas precede siempre al enrojecimiento foliar, ya que muchas cepas agrietadas pueden mantenerse verdes y productivas durante varios años. Estas grietas se evidencian mediante la eliminación de la corteza en la zona del anillo del injerto. El resto de la madera del injerto permanece lisa. También se han identificado estos síntomas en plantas de Syrah sobre pie franco en Argentina y Chile. Las grietas aparecen en la zona donde la planta se divide durante la poda del primer año, 4 ó 5 años después de la misma. Esto parece indicar que la lesión es un factor desencadenante.



*Figura 5 y 6. Izquierda: Punto de unión variedad e injerto. Derecha: Vid de Syrah en decadencia.
(Fuente: Instituto nacional del vino de Francia)*

Se han realizado análisis a nivel de tejidos, y estos han puesto en evidencia que las grietas son el resultado de una disfunción localizada del cambium, tejido originario de la formación de los vasos conductores. La atrofia localizada del cambium se asocia a un problema de diferenciación de tejidos, a una acumulación de polifenoles y al desarrollo de necrosis (Institut Français de la Vigne et du Vin, 2014).

El enrojecimiento foliar se expresa hacia el final del verano o en otoño, varios años después de la aparición de las grietas. Ello no debe confundirse con otros enrojecimientos vinculados a las virosis (virus del enrollado de la vid), carencias o traumatismos mecánicos entre otros.

En el caso del deterioro de la Syrah, el enrojecimiento está siempre asociado a la aparición de grietas. Los análisis celulares han mostrado, en las hojas enrojecidas, una acumulación anormal de almidón y de polifenoles. La aparición de grietas se observa en los diferentes modos de injerto “en mesa”, en vivero y no en campo, independientemente de las concentraciones de hormonas utilizadas en las pruebas realizadas. Por lo tanto, se puede decir que el injerto omega o el uso de hormonas no son originarios del síndrome. Los injertos realizados en terreno y las estacas herbáceas parecen retrasar la aparición de los síntomas, pero no permiten evitarlos totalmente (Institut Français de la Vigne et du Vin, 2014).

Todos los porta-injertos son afectados por el decaimiento, sin embargo, R 110 y R 99 se distinguen por una acentuada sensibilidad y, por lo tanto, se desaconseja su uso si es posible otra opción de porta-injerto. Cuando la situación agronómica lo exige (terreno seco, terreno esquistoso, suelos ácidos), R 110 se puede utilizar con clones de muy poca sensibilidad (García, 2005).

Dada la importancia del decaimiento en la variedad Syrah, se han realizado importantes investigaciones en el tema. Birebent et al. (2013) explicó la incompatibilidad entre el material leñoso de la vid injertada, porta-injerto y variedad vinífera Syrah. García (2005) analizó los porta-injertos que mejor respondían agronómicamente al desarrollo de la variedad Syrah para retrasar el decaimiento. El Instituto Francés de la Viña y el Vino en el año en 2014 concluyó que parece muy poco probable que la causa del decaimiento de la Syrah sea patológica. Esta afirmación fue posible al excluir hongos, bacterias, fitoplasmas y viroides del material vegetal con el que se realizó el estudio. Paralelamente no se observó transmisión a otras variedades en pruebas que específicamente se implementaron para este fin (transmisión por injerto).

La identificación del “efecto clon” está asociada al descubrimiento del marcador celular del síndrome de “grietas”. En un estudio se pudieron clasificar los 12 clones autorizados para plantación en 3 diferentes categorías de sensibilidad, se consideró la hipótesis de un origen genético del síndrome y se propusieron soluciones para retrasar la mortalidad. De este modo, si existen grietas, la limitación de carga de uva puede mejorar el estado de la cepa, aunque a veces económicamente no es viable para las bodegas. Además, el riego controlado supone una disminución de la mortalidad. De hecho, se ha observado que a más estrés hídrico existe una mayor mortalidad, aunque no se ha determinado un plan de riego ideal (Institut Français de la Vigne et du Vin, 2014).

Se debe tener en cuenta que la lesión seguida de una mala reorganización celular generará la formación de grietas en la cepa de Syrah predispuesta (clon sensible);

mientras que los mismos mecanismos aplicados a una Syrah no predispuesta (clon muy poco sensible) no conducirían a la formación de grietas. En el viñedo, todas las causas de mal almacenaje de reservas (rendimientos elevados, suministro de agua deficiente, etc.) podrían constituir los factores agravantes.

Todos estos estudios han situado al clon 470 como un clon muy poco sensible a la aparición de decaimiento.

1.4. Características agronómicas y enológicas del clon Syrah VN06

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, se ha elegido el clon Syrah 470 como referencia, para compararlo con el clon Syrah VN 06. Éste último es un clon obtenido en el vivero Vitis Navarra (Larraga, Navarra) en el año 2015. Ha sido localizado dentro del umbráculo del vivero, por tanto, se desconocen parámetros enológicos anteriores al año 2015.

El clon Syrah VN 06 produce mostos con un grado probable de 12,90, una acidez total de 7,20 g/L de ácido tartárico, un pH de 3,38 y un contenido en ácido málico de 3,30 g/L (datos aportados por Vitis Navarra). En lo que respecta a sus características agronómicas, posee una producción de 2,17 kg/cepa, obteniendo cada cepa una media de 17,40 racimos. El peso medio del racimo es de 124,71 gramos/racimo. El peso de 100 bayas es de 147 gramos, y el peso medio de la madera de poda es de 1,33 kg/cepa (datos aportados por Vitis Navarra).

La caracterización enológica que se realiza en el presente trabajo se va a llevar a cabo mediante un análisis sensorial y el análisis de compuestos fenólicos de la uva, que pasan al mosto durante la vinificación y juegan un papel fundamental en la intensidad y estabilidad de color de un vino tinto. Además, de forma directa o indirecta, contribuyen a otras propiedades organolépticas como astringencia, amargor, sabor o estructura. Es decir, son responsables de parámetros determinantes de la calidad de un vino tinto.

1.5 Compuestos responsables del color

El color de un vino procede de diferentes compuestos químicos que están presentes en las uvas, llamados compuestos fenólicos. Los principales compuestos fenólicos se pueden clasificar en compuestos no flavonoides y flavonoides (Zamora Marín, 2013). La primera familia incluiría a los ácidos fenólicos (y a sus derivados) y a los estilbenos. Los compuestos no flavonoides no contribuyen de forma directa al color del vino, pero pueden actuar como copigmentos y modular el color del vino gracias al fenómeno de la copigmentación, que es la asociación de moléculas de antocianos entre ellas o con otros compuestos. Esto incrementa el color del vino.

Los flavonoides incluyen tres grandes familias, los flavonoles, los antocianos y los flavan-3-oles. Los *flavonoles* son los responsables del color amarillo de la piel de las uvas blancas y también del tinto. No obstante, su participación directa en el color del vino tinto es de poca importancia, aunque pueden ser copigmentos y, por tanto, pueden ejercer un papel muy positivo.

Los *antocianos* son los responsables directos del color rojo azulado de la piel de las uvas tintas y naturalmente del color del vino tinto. Estos compuestos pueden presentar otras coloraciones en función del pH y también en función de su interrelación con otros polifenoles. Por tanto, los antocianos presentan un enorme abanico de colores.

Finalmente, los *flavan-3-oles* representan una familia compleja compuesta por la catequina y sus polímeros denominados taninos condensados o proantocianidinas. Estos compuestos no participan directamente en el color del vino, pero pueden contribuir como copigmentos o mediante transformaciones químicas en las que interaccionan entre ellos y/o con los antocianos que originan nuevos pigmentos. Por otra parte, los flavan-3-oles son también, en gran medida, los responsables del sabor amargo, de la astringencia, del cuerpo y de la capacidad para envejecer del vino.

Los ácidos fenólicos se encuentran en el raspón, en la piel, en la pulpa y en las semillas. Los flavonoles se encuentran en la piel y son los responsables de su coloración, amarilla en la uva blanca. Los antocianos se encuentran en la piel de las uvas tintas y son los responsables del color rojo azulado en la uva tinta. Por último, los flavan-3-oles se encuentran en el raspón, en la piel y en las semillas (Figura 7). Es necesario destacar que la pulpa no tiene coloración, excepto en algunas variedades llamadas tintoreras, y que por tanto el proceso de elaboración del vino influye mucho en su color. Así pues, es posible elaborar vino blanco con uva tinta si se evita que las pieles tengan contacto con

el mosto. En cambio, el vino tinto solo se puede elaborar con uva tinta y mediante maceración del mosto con las pieles y semilla.

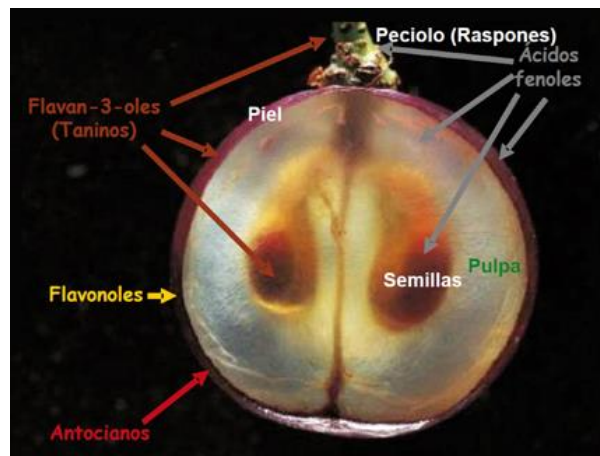


Figura 7. Distribución de los compuestos fenólicos en la uva.
(Fuente: Zamora Marín, 2013)

2. OBJETIVO

El objetivo de este Trabajo Fin de Grado ha sido caracterizar enológicamente vinos tintos elaborados con diferentes clones de la variedad Syrah después de fermentación alcohólica y después de fermentación maloláctica, en términos de:

- Color
- Compuestos fenólicos monoméricos y poliméricos
- Análisis sensorial

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Vinificación y toma de muestras

Los vinos se elaboraron en el año 2017 en la bodega experimental de la Universidad de La Rioja. La elaboración se llevó a cabo con uva de dos diferentes clones de la variedad Syrah, con el clon C470 (clon francés; en adelante SF) y con el clon VN 06 (clon navarro; en adelante SN) de forma separada y por duplicado. Toda la uva procedía de parcelas del vivero Vitis Navarra ubicadas en el municipio de Larraga, Navarra.

La vendimia se realizó manualmente, transportándose en cestos de 20 kg. La uva fue despallada y estrujada, llevándose cada clon a dos depósitos de 200 litros (SN y SF, Syrah navarro y francés, respectivamente). Tras el encubado, se realizó una maceración prefermentativa a 14 °C durante 24 horas, adicionando a cada depósito 3 g/HL de metabisulfito potásico. Al día siguiente se acidificaron los depósitos añadiendo 1 g/HL de ácido tartárico, y se inocularon con levadura HPS (Lallemand, Uvaferm HPS, *Saccharomyces cerevisiae*). A los 4 días se adicionó a cada depósito 35 g/HL de nutriente Nutrientvit (Lallemand). La fermentación alcohólica duró 12 días a una temperatura controlada de 24 °C. Tras el descube se separó el vino yema del vino prensa. Así, el vino yema se trasegó a cuatro depósitos de 100 litros (SNML 1 y 2, Syrah navarro después de fermentación maloláctica depósito 1 y 2; y SFML 1 y 2, Syrah francés después de fermentación maloláctica depósito 1 y 2) y el vino prensa se deshecho del estudio. A continuación, los depósitos se inocularon con bacterias lácticas a razón de 1 g/HL (Agrovin, Viniferm OE 104, *Oenococcus oeni*), para llevar a cabo la fermentación maloláctica (Figura 8).

La toma de muestras se realizó en los vinos yemas una vez finalizada la fermentación alcohólica (OH) y tras la fermentación maloláctica (ML).

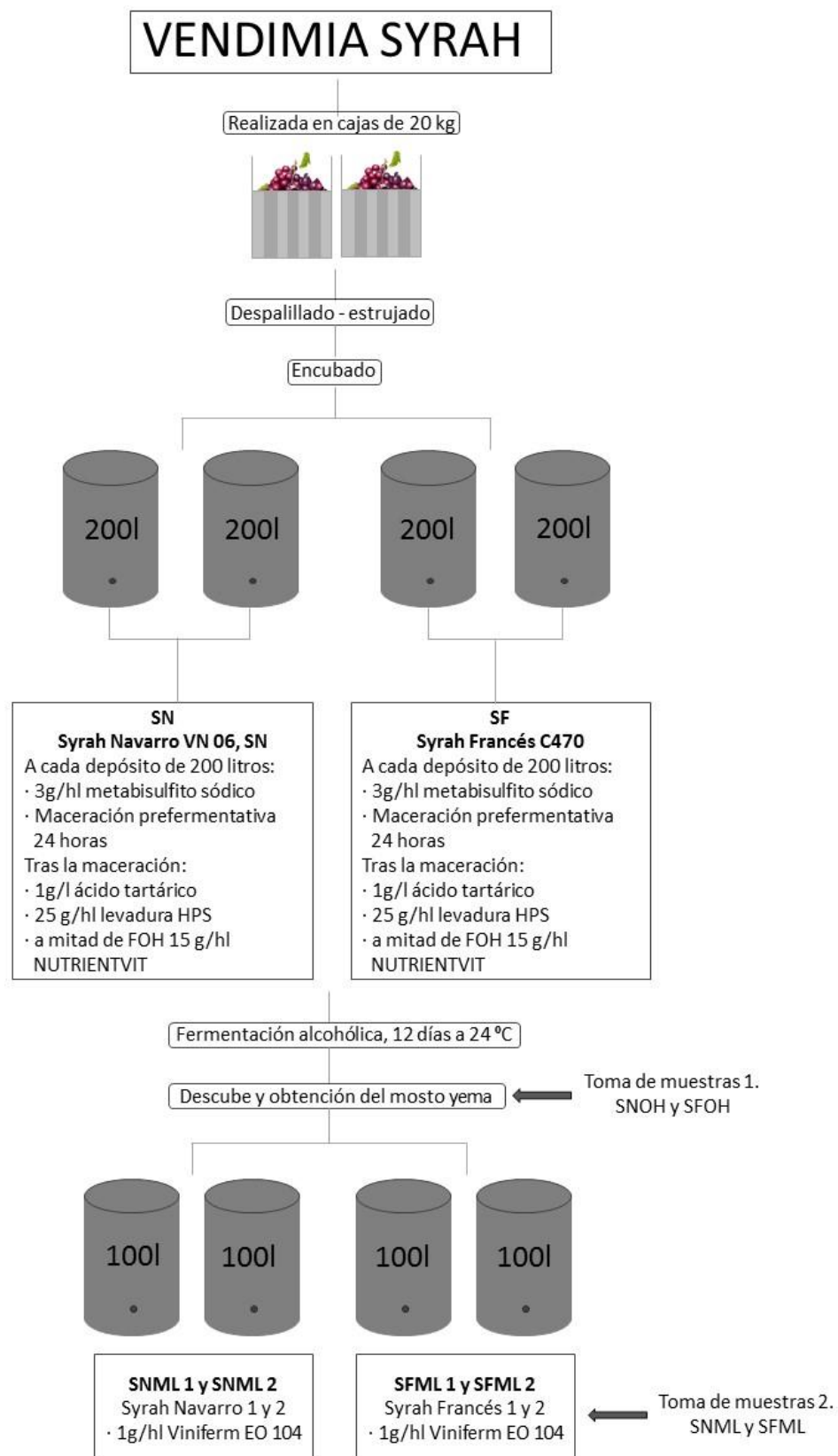


Figura 8. Diagrama de flujo.

3.2. Parámetros enológicos generales

En todas las muestras de vino se realizaron análisis de grado alcohólico, pH, acidez total, acidez volátil, sulfuroso libre y sulfuroso total, siguiendo los métodos oficiales de la OIV (1990). Después de terminar la fermentación alcohólica se determinó el contenido de azúcares reductores por métodos enzimáticos usando el autoanalizador BioSystems Y15 (Biosystems S.A., Barcelona, España). Los controles del contenido de ácido málico hasta la finalización de la fermentación maloláctica también se realizaron por métodos enzimáticos con el mismo autoanalizador.

3.3. Análisis químicos

3.3.1. Parámetros de color

Las medidas de intensidad colorante, tonalidad e índice de polifenoles totales se midieron mediante las técnicas recomendadas por la OIV (1990). El color total del vino, el color debido a antocianos monómeros, el color debido a antocianos copigmentados y el color estable frente a la adición del bisulfito se determinó por el método propuesto por Levengood & Boulton (2004). Estos métodos usan medidas espectrofotométricas que se llevaron a cabo utilizando el espectrofotómetro CARY 300 Scan UV-VIS (Varian, Madrid, España). Todas las medidas se refirieron a cubetas de 10 mm de espesor.

3.3.2. Compuestos fenólicos monómeros

La identificación y cuantificación de antocianos, ácidos hidroxicinámicos y flavonoles se realizó por cromatografía líquida de alta resolución con detector de fila de diodos (HPLC-DAD). Las muestras de vino se filtraron por filtros de disco de PTFE de 0,45 micras de tamaño de poro y se inyectaron directamente un cromatógrafo líquido modular 1100 Agilent (Agilent Technologies, Waldbronn, Alemania) controlado por el software Agilent Chemstation, equipado con una bomba cuaternaria G1311A, un desgasificador G1379A, un horno de columna G1316A, un inyector automático G1313A y un detector G1315B. La separación se llevó a cabo en una columna ACE (5 C18-HL) de tamaño de partícula de 5 μ m (250 mm x 4,6 mm) según la metodología propuesta por Gómez-Alonso et al. (2007).

3.3.3. Proantocianidinas

Las muestras de vino se fraccionaron previamente por cromatografía de permeación en gel a baja presión (GPC) en una columna Toyopearl HP-50F como describe Guadalupe et al. (2006), empleando el equipo de cromatografía semi-preparativa Gilson GX-271.

Este equipo estaba compuesto por un sistema de bombeo (331/332 Gilson), un inyector automático (402 Gilson), un detector DAD (modelo 172) y un colector de fracciones (GX-271). El software empleado para manejar el equipo fue TRILUTION LC (versión 3.0 Service Pack 4. 4.0.11.1). Una primera fracción (F1) se eluyó con una mezcla de etanol/agua/ácido trifluoroacético (55/45/0,05, v/v/v) y la segunda fracción (F2) se obtuvo con una mezcla acetona/agua (60/40, v/v). La fracción rica en taninos (F2) se hidrolizó en presencia de floroglucinol y se analizaron las rupturas (o aductos de floroglucinol) por HPLC-DAD usando una columna ACE (5 C18-HL) de tamaño de partícula de 5µm (250 mm x 4,6 mm) y el resto de condiciones descritas en el método Kennedy & Jones (2001). El equipo de cromatografía utilizado fue el mismo que el usado para el análisis de los compuestos fenólicos monómeros. Este método permitió cuantificar las proantocianidinas totales y su grado medio de polimerización.

3.4. Análisis sensorial

Se realizó un análisis sensorial de los vinos después de fermentación maloláctica en la Sala de Catas de la Universidad de La Rioja el día 28 de noviembre del 2017. Esta sala cumple los estándares que indica la norma ISO 8589 (1998). El panel de cata estuvo compuesto por 14 alumnos de la asignatura de Ampliación de Análisis Sensorial del 4º curso del Grado en Enología, por lo que cuentan con una cierta experiencia en el análisis sensorial.

Se realizaron dos tipos de catas, una descriptiva y otra triangular.

3.4.1. Análisis descriptivo

El análisis descriptivo de las muestras se realizó en dos sesiones. En una primera sesión los catadores describieron los atributos de los vinos Syrah con sus propias palabras. Los términos descriptivos y sus definiciones se debatieron entre los catadores y, posteriormente se compiló un vocabulario de consenso común. Todos los términos generados eran términos habituales para definir vinos tintos. En la segunda sesión se realizó la fase de evaluación sensorial propiamente dicha.

A cada catador se le dio una ficha de cata (Figura 9) con los descriptores consensuados por los catadores anteriormente. Se evaluaron las fases visual, olfativa y gustativa mediante una escala de 0 a 5, en la cual 0 equivalía a ausencia de percepción y 5 a la máxima percepción. Además, se realizó una cata hedónica en la que se pidió que ordenaran los vinos según su preferencia.

Los vinos se presentaron a 16 °C en catavinos codificados de acuerdo a la norma ISO 3591 (1977).

DESCRIPTOR	DEFINICION	0	1	2	3	4	5
ASPECTO O FASE VISUAL							
Tonalidad	De anaranjado a violeta						
Intensidad de color	Cantidad de color						
Limpidez	Transparencia. 0: turbio, 5: cristalino						
Brillo	Vivacidad del color						
AROMAS O FASE OLFATIVA							
Intensidad aromática	Grado de intensidad aromática a copa parada						
Frutas rojas	Fresa, frambuesa, grosella						
Fruta negra	Ciruela, mora, olivas negras						
Flores	Flores blancas, violeta, clavel, rosa						
Especiados	Pimienta blanca, negra						
Lácticos	Lácteos, mantequilla, yogurt						
Balsámicos	Eucalipto, menta, anisados, soja						
Herbáceos	Hierba, musgo, verduras						
Azufrado	Goma, caucho, reducción, alquitrán						
Oxidado	Manzana, brandy						
FASE GUSTATIVA: GUSTO - TEXTURA - RETRONASAL							
Ácido	Acidez positiva						
Dulce	Ataque dulce en boca						
Amargo	Sensación final						
Volumen en boca	Graso, glicérico, redondo						
Sequedad	Tanicidad, facilidad para ensalivar						
Tanicidad	0: taninos verdes, 5: taninos redondos						
Persistencia							
Valoración global	Armonía en su conjunto						

Figura 9. Ficha de cata.

3.4.2. Prueba triangular

La prueba triangular se aplicó para determinar si existían diferencias entre las características de los vinos. Para ello a los catadores, se les presentaron tres muestras codificadas, dos de las cuales eran iguales y se les pidió que indicaran cuál era la muestra diferente y cuál era la muestra preferida. Para analizar los resultados se utilizó la técnica del juicio forzado en la que se suman únicamente las respuestas correctas y se comprueba mediante tablas estadísticas si la diferencia es significativa.

A los catadores se les presentó una ficha de cata en la que debían de evaluar el grado de diferencia apreciado para los atributos de la fase visual, olfativa y gustativa.

Se prepararon 6 puestos siguiendo los pasos para la elaboración de la prueba, obteniendo así las siguientes combinaciones: AAB, ABA, ABB, BAB, BBA y BAA. Cada catador pasó por 4 puestos apuntando el número de puestos y de copas correspondientes a las muestras.

La hipótesis nula H_0 es que no es posible distinguir entre los productos. En este caso, la probabilidad P de identificar la muestra que es distinta de las otras dos es igual a $P_0=1/3$.

- La prueba es unilateral, el supervisor quiere saber si existen hay diferencias entre las muestras y rechazará la hipótesis nula a favor de la hipótesis alterativa $P > 1/3$.
- Si el número de respuestas correctas es mayor o igual a la cifra correspondiente en la columna 3 de la figura 8 quiere decir que la proporción de respuestas correctas es significativamente superior a $P_0 = 1/3$ a un nivel de significación del 5 %.

En la prueba de diferenciación por cata triangular, se dispuso de 14 catadores, y cada uno pasó por 4 puestos, lo que hace un total de 56 respuestas. Según la tabla de significación de la prueba triangular (Figura 10) son necesarios 26 aciertos para un nivel de significación (α) de 0,05; 28 aciertos para un nivel de significación (α) de 0,01 y 31 aciertos para un nivel de significación (α) de 0,001.

Niveles de significación de la prueba triangular											
Número de respuestas	Número mínimo de respuestas necesarias para alcanzar un nivel de significación de			Número de respuestas	Número mínimo de respuestas necesarias para alcanzar un nivel de significación de			Número de respuestas	Número mínimo de respuestas necesarias para alcanzar un nivel de significación de		
	5%	1%	0,1%		5%	1%	0,1%		5%	1%	0,1%
5	4	5	–	37	18	20	22	69	31	33	36
6	5	6	–	38	19	21	23	70	31	34	37
7	5	6	7	39	19	21	23	71	31	34	37
8	6	7	8	40	19	21	24	72	32	34	38
9	6	7	8	41	20	22	24	73	32	35	38
10	7	8	9	42	20	22	25	74	32	35	39
11	7	8	10	43	20	23	25	75	33	36	39
12	8	9	10	44	21	23	26	76	33	36	39
13	8	9	11	45	21	24	26	77	34	36	40
14	9	10	11	46	22	24	27	78	34	37	40
15	9	10	12	47	22	24	27	79	34	37	41
16	9	11	12	48	22	25	27	80	35	38	41
17	10	11	13	49	23	25	28	81	35	38	41
18	10	12	13	50	23	26	28	82	35	38	42
19	11	12	14	51	24	26	29	83	36	39	42
20	11	13	14	52	24	26	29	84	36	39	43
21	12	13	15	53	24	27	30	85	37	40	43
22	12	14	15	54	25	27	30	86	37	40	44
23	12	14	16	55	25	28	30	87	37	40	44
24	13	15	16	56	26	28	31	88	38	41	44
25	13	15	17	57	26	28	31	89	38	41	45
26	14	15	17	58	26	29	32	90	38	42	45
27	14	16	18	59	27	29	32	91	39	42	46
28	15	16	18	60	27	30	33	92	39	42	46
29	15	17	19	61	27	30	33	93	40	43	46
30	15	17	19	62	28	30	33	94	40	43	47
31	16	18	20	63	28	31	34	95	40	44	47
32	16	18	20	64	29	31	34	96	41	44	48
33	17	18	21	65	29	32	35	97	41	44	48
34	17	19	21	66	29	32	35	98	41	45	48
35	17	19	22	67	30	33	36	99	42	45	49
36	18	20	22	68	30	33	36	100	42	46	49

NOTAS

- Los valores dados en la tabla han sido calculados a partir de la fórmula exacta de la distribución binomial de parámetro $p = 1/3$ con n respuestas.
- Cuando el número de respuestas es superior a 100 ($n > 100$) es necesario utilizar la fórmula siguiente, basada en la aproximación de la distribución binomial a la normal y que proporciona el número real de juicios a obtener con un error como máximo de 1 unidad.
El número mínimo de respuestas (X) es el valor entero más próximo a:
$$X = 0,4174z \cdot \sqrt{n} + \frac{(2n+3)}{6}$$
 donde
 $z = 1,64$, para $\alpha < 0,05$
 $z = 2,33$, para $\alpha < 0,01$
 $z = 3,10$, para $\alpha < 0,001$

Figura 10. Niveles de significación de la prueba triangular.

3.5. Análisis estadístico

Se asumió distribución normal y varianzas homogéneas en el conjunto de datos obtenido, aplicándose un análisis de la varianza (ANOVA). Las diferencias significativas encontradas se expresaron con un nivel de confianza superior al 95 %. El análisis se realizó con el paquete informático SPSS 16.0 (SPSS Inc., Chicago, USA).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Parámetros enológicos generales

La Tabla 1 muestra los parámetros enológicos generales de los mostos de Syrah obtenidos con el clon C470 (clon francés; SF) y con el clon VN 06 (clon navarro; SN).

Tabla 1. Parámetros enológicos de los mostos obtenidos con los diferentes clones Syrah

Mosto	pH	Ác. Total ¹	Grado probable ¹	NFA ¹
SN¹	3,5±0,1 ^a	5,5±0,4 ^a	15,1±0,1 ^a	196
SF¹	3.9±0,1 ^b	4,7±0,3 ^b	15,2±0,1 ^a	212

¹ **SN**: Syrah Navarro; **SF**: Syrah Francés; **Acidez total**: expresada en g/L ácido tartárico; **Grado probable**, expresado en % Vol.; **NFA**: nitrógeno fácilmente asimilable: expresado en mg N/l. Las letras diferentes para un mismo parámetro muestran diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

En el análisis inicial se observaron diferencias significativas en los diferentes parámetros de los mostos. Puesto que la vendimia se llevó a cabo el mismo día, se puede observar que en los primeros resultados existe una diferencia agronómica de los dos clones de Syrah.

El pH de la muestra Syrah Navarro es más óptimo para una posterior fermentación con una menor carga microbiológica adversa y un mayor rendimiento del SO₂. También la acidez total mostró diferencia significativa entre ambos clones, siendo mayor en el clon navarro. Estos valores son diferentes a los esperados en mostos de la variedad Syrah (pH 3,3 y acidez total cercana a 7 g/L TH₂, Hidalgo 2011), debido probablemente a una excesiva maduración de las uvas vendimiadas. Este hecho también se observa en el elevado grado alcohólico probable de ambos clones, donde no se perciben diferencias significativas. Las concentraciones de NFA de ambos mostos fueron elevadas y óptimas para la fermentación, por lo que la adición de nutrientes para las levaduras fue excesiva.

La Tabla 2 muestra los parámetros enológicos generales de los vinos de Syrah obtenidos con el clon C470 (clon francés; SF) y con el clon VN 06 (clon navarro; SN) tras la fermentación alcohólica (OH) y maloláctica (ML).

Todos los vinos finalizaron de forma correcta la fermentación alcohólica con un contenido de glucosa y fructosa inferior a los 0,2 g/L, dando así unos vinos secos. Los bajos valores de acidez volátil indicaron una correcta fermentación alcohólica y maloláctica, con ausencia de alteraciones microbiológicas.

Tabla 2. Resultados de los parámetros enológicos generales de los vinos Syrah

Vino	Alcohol ¹	pH	AT ¹	AV ¹	AM ¹	SO ₂ L ¹	SO ₂ T ¹	G+F ¹
SNOH¹	14,7±0,1 ^a	3,55±0,06 ^a	7,2±0,1 ^c	0,39±0,03 ^a	2,23	0	12	0,12
SFOH¹	14,8±0,1 ^a	3,67±0,07 ^a	6,7±0,1 ^b	0,36±0,03 ^a	2,27	0	7	0,08
SNML¹	14,7±0,1 ^a	3,56±0,09 ^a	6,7±0,1 ^b	0,47±0,03 ^b	0,08	38	57	0,08
SFML¹	14,7±0,1 ^a	3,67±0,06 ^a	6,4±0,1 ^a	0,50±0,00 ^b	0,11	29	49	0,04

¹**SNOH**: Syrah navarro fin de fermentación alcohólica; **SFOH**: Syrah francés fin de fermentación alcohólica; **SNML**: Syrah navarro fin de fermentación maloláctica; **SFML**: Syrah francés fin de fermentación maloláctica. **Ác. Total**: acidez total expresada en g/L ácido tartárico; **Ác. Málico**: ácido málico: expresado en g/l; **Ac. Volátil**: acidez volátil expresada en g/l ácido acético; **Grado alcohólico** expresado en: % volumen etanol /100 litros de vino; **SO₂L**: anhídrido sulfuroso libre expresado en g/L; **SO₂T**: anhídrido sulfuroso total expresado en g/L; **G+F**: Concentración en g/L de glucosa y fructosa. Las letras diferentes para un mismo parámetro muestran diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$).

Los valores de grado alcohólico, pH y acidez volátil de las muestras tras la fermentación alcohólica en ambos clones no mostraron diferencias significativas. Estos valores tampoco mostraron diferencias significativas tras la fermentación maloláctica, a excepción de la acidez volátil, que aumentó significativamente en los vinos obtenidos con ambos clones. Se observaron diferencias significativas en el valor de acidez total de los vinos tras la fermentación alcohólica (SNOH y SFOH), mostrando mayores valores los vinos obtenidos con el clon navarro. Tras la fermentación maloláctica se produjo un descenso significativo de este parámetro en ambas muestras de vino, y fueron los vinos obtenidos con el clon navarro los que mostraron mayores valores de acidez total, estando dichos valores en el rango observado en otros vinos elaborados con la variedad Syrah (Hidalgo, 2011).

4.2. Parámetros de color

En la Tabla 3 se muestran los parámetros de color y de polifenoles totales de los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) y con el clon VN 06 (clon navarro; SN) tras la fermentación alcohólica (OH) y maloláctica (ML).

Tabla 3. Parámetros de color e índice de polifenoles totales de los vinos Syrah

Vino	IC ¹	T ¹	IPT ¹	CT ¹	CAM ¹	CAR ¹	CAC ¹
SNOH²	15,75±0,79 ^b	0,54±0,03 ^a	61,31±0,52 ^{ab}	7,72±0,02 ^a	4,96±0,10 ^a	1,23±0,01 ^a	1,53±0,11 ^a
SFOH²	18,12±0,91 ^c	0,53±0,03 ^a	68,59±1,53 ^c	10,46±0,06 ^d	5,98±0,16 ^b	1,60±0,1 ^b	2,89±0,17 ^c
SNML²	10,53±0,53 ^a	0,75±0,04 ^b	58,91±0,91 ^a	8,45±0,00 ^b	4,92±0,47 ^a	1,66±0,1 ^c	1,87±0,47 ^{ab}
SFML²	14,09±0,70 ^b	0,69±0,03 ^b	63,59±1,13 ^b	10,29±0,10 ^c	5,75±0,21 ^b	2,07±0,1 ^d	2,47±0,23 ^{bc}

¹**IC**: Intensidad de color; **T**: tonalidad; **IPT**: Índice de Polifenoles Totales; **CT**: color total del vino **CAM**: color total del vino debido a antocianos monómeros; **CAR**: color debido a antocianos resistentes al sulfuroso; **CAC**: color debido a antocianos copigmentados. ²**SNOH**: Syrah navarro fin de fermentación alcohólica; **SFOH**: Syrah francés fin de fermentación alcohólica; **SNML**: Syrah navarro fin de fermentación maloláctica; **SFML**: Syrah francés fin de fermentación maloláctica. Los valores son medias ± S.D, (n = 3), Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

Los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) mostraron una intensidad de color (IC) y un color total (CT) significativamente más alto que los vinos elaborados con

el clon VN 06 (clon navarro; SN), tanto al final de fermentación alcohólica, como al final de la fermentación maloláctica. Del mismo modo, los vinos elaborados con el clon francés mostraron valores significativamente más altos de color debido a antocianos monómeros (CAM), de color debido a antocianos resistentes al sulfuroso (CAR) y de color debido a antocianos copigmentados (CAC). Tras la fermentación maloláctica, se produjo una disminución en los valores de IC en ambos clones y un aumento del CAR.

En cuanto a los valores de índice de polifenoles totales (IPT), los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) mostraron valores significativamente más elevados que los obtenidos con el clon VN 06 (clon navarro; SN) tanto al final de fermentación alcohólica, como al final de la fermentación maloláctica. Tras la fermentación maloláctica los valores de IPT únicamente disminuyeron significativamente en los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF), pero no en los vinos elaborados con el clon VN 06.

Con respecto a los valores de tonalidad, no se observaron diferencias significativas en los valores de los vinos obtenidos con ambos clones después de fermentación alcohólica (SNOH y SFOH) y maloláctica (SNML y SFML). Sin embargo, se pudo observar un incremento del valor de tonalidad tras la fermentación maloláctica, indicando que ambos vinos mostraban una evolución del color similar.

Por lo tanto, se puede observar que tras la fermentación maloláctica, los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) mostraron valores significativamente más elevados de intensidad de color, índice de polifenoles totales, color total, color debido a antocianos monómeros y color debido a antocianos resistentes al sulfuroso que los vinos obtenidos con el clon VN 06 (clon navarro). Estos valores sugieren que los vinos elaborados con el clon francés muestran un mayor potencial para llevar a cabo una crianza de calidad que los obtenidos con el clon navarro.

4.3. Compuestos fenólicos monómeros

En la Tabla 5 se muestra el contenido de antocianos monómeros de los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) y con el clon VN 06 (clon navarro; SN) tras la fermentación alcohólica (OH) y maloláctica (ML).

Tabla 4. Antocianos monómeros (mg/L) de los vinos Syrah

Antocianos	SNOH¹	SFOH¹	SNML¹	SFML¹
Delfinidina-3-glucósido	7,20±0,36 ^a	8,67±0,43 ^b	6,61±0,33 ^a	7,39±0,37 ^a
Cianidina-3-glucósido	0,82±0,04 ^b	0,59±0,03 ^a	0,87±0,04 ^b	0,57±0,03 ^a
Petunidina-3-glucósido	14,94±0,75 ^b	18,66±0,93 ^c	12,20±0,61 ^a	13,92±0,70 ^{ab}
Peonidina-3-glucósido	22,67±1,13 ^c	21,46±1,07 ^{bc}	19,33±0,97 ^b	16,64±0,83 ^a
Malvidina-3-glucósido	121,77±6,09 ^b	155,89±7,79 ^c	101,44±5,07 ^a	119,22±5,96 ^b
Delfinidina-3-glucósido acetato	2,22±0,11 ^b	2,90±0,14 ^c	1,77±0,09 ^a	2,31±0,12 ^b
Cianidina-3-glucósido acetato	1,26±0,06 ^c	1,82±0,09 ^d	0,51±0,03 ^a	0,99±0,05 ^b
Petunidina-3-glucósido acetato	3,14±0,16 ^a	4,25±0,21 ^b	2,83±0,14 ^a	3,23±0,16 ^a
Peonidina-3-glucósido acetato	9,99±0,50 ^b	10,65±0,53 ^b	8,20±0,41 ^a	8,21±0,41 ^a
Malvidina-3-glucósido acetato	33,16±1,66 ^b	44,49±2,22 ^c	27,12±1,36 ^a	33,31±1,67 ^b
Delfinidina-3-glucósido cumarato	1,86±0,09 ^b	2,16±0,11 ^c	0,85±0,04 ^a	0,98±0,05 ^a
Cianidina-3-glucósido cumarato	2,27±0,11 ^c	1,22±0,06 ^b	0,76±0,04 ^a	1,12±0,06 ^b
Petunidina-3-glucósido cumarato	2,37±0,12 ^a	2,96±0,15 ^b	2,40±0,12 ^a	2,84±0,14 ^b
Peonidina-3-glucósido cumarato	10,10±0,50 ^b	9,99±0,50 ^b	7,91±0,40 ^a	7,61±0,38 ^a
Malvidina-3-glucósido cumarato	17,59±0,88 ^b	19,16±0,96 ^b	14,05±0,70 ^a	14,55±0,73 ^a
Antocianos no acilados	167,40±8,37 ^c	205,27±10,26 ^d	140,45±7,02 ^a	157,73±7,89 ^b
Antocianos acetilados	49,77±2,49 ^b	64,10±3,21 ^c	40,43±2,02 ^a	48,05±2,40 ^b
Antocianos cumarilados	34,20±1,71 ^b	35,48±1,77 ^b	26,06±1,30 ^a	27,09±1,35 ^a
Antocianos totales	251,37±12,57 ^b	304,85±15,24 ^c	206,94±10,35 ^a	232,87±11,64 ^b

¹**SNOH**: Syrah navarro fin de fermentación alcohólica; **SFOH**: Syrah francés fin de fermentación alcohólica; **SNML**: Syrah navarro fin de fermentación maloláctica; **SFML**: Syrah francés fin de fermentación maloláctica. Los valores son medias ± S,D, (n = 3). Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas (p < 0,05)

Al igual que lo observado en la Tabla 3, los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) mostraron un contenido de antocianos totales significativamente más alto que los vinos elaborados con el clon VN 06 (clon navarro; SN), tanto al final de la fermentación alcohólica (304,85 mg/L vs 251,37 mg/L), como al final de la fermentación maloláctica (232,87 mg/L vs 206,94 mg/L).

Se puede observar que el contenido de antocianos totales se encuentra dividido en tres familias: antocianos no acilados, antocianos acetilados y antocianos cumarilados. Tras la fermentación alcohólica, los antocianos no acilados, representaron aproximadamente el 67 % del contenido total de los vinos obtenidos con ambos clones; los antocianos acetilados, representaron aproximadamente el 20 % del contenido total; y los antocianos cumarilados, supusieron aproximadamente el 13 % del contenido total de antocianos. El contenido de malvidina-3-glucósido representó aproximadamente el 49 % de la concentración total de antocianos de todos los vinos analizados. Por lo tanto, ambos clones mostraron unos perfiles de antocianos similares, caracterizados por el predominio de los antocianos no acilados, entre los que destacó la malvidina 3-monoglucósido.

La fermentación maloláctica supuso una disminución significativa en el contenido de antocianos totales de ambos vinos analizados, siendo esta disminución superior en los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) que con el clon VN 06 (clon navarro; SN) (24 % y 18 %, respectivamente). La mayor pérdida de antocianos durante la fermentación maloláctica se observó en la familia de antocianos cumarilados en los vinos obtenidos con el clon VN 06 (24 %), mientras que en los vinos elaborados con el clon C470 mostraron los mayores descensos en la familia de antocianos acetilados (25 %). Por otro lado, cabe destacar el mayor descenso del antociano mayoritario, malvidina-3-glucósido, tras la fermentación maloláctica en los vinos obtenidos con el clon C470, donde de SFOH a SFML disminuye un 24 % del total. En el clon VN 06, el descenso fue menos pronunciado, de SNOH a SNML existe un descenso del 17 % del contenido total.

Teniendo en cuenta que los antocianos son los compuestos fenólicos responsables de del color de los vinos tintos, los resultados obtenidos en cuanto al mayor contenido de antocianos totales en los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) puede ser determinante a la hora de elegir un clon para la elaboración de vinos de calidad.

En la Tabla 6 se muestra el contenido de ácidos hidroxicinámicos totales y de *trans* resveratrol de los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) y con el clon VN 06 (clon navarro; SN) tras la fermentación alcohólica (OH) y maloláctica (ML).

Tabla 5. Ácidos hidroxicinámicos y *trans* resveratrol (mg/L) de los vinos Syrah

Ácidos hidroxicinámicos	SNOH ¹	SFOH ¹	SNML ¹	SFML ¹
<i>Trans</i> caftarico	42,37±2,12 ^a	39,64±1,98 ^a	40,08±2,00 ^a	38,54±1,93 ^a
<i>Cis</i> cutárico	4,05±0,20 ^{bc}	3,44±0,17 ^a	4,28±0,21 ^c	3,70±0,18 ^{ab}
<i>Trans</i> cutárico	16,54±0,83 ^a	15,40±0,77 ^a	22,63±1,13 ^b	21,00±1,05 ^b
Ácido cafeico	2,18±0,11 ^b	2,36±0,12 ^b	0,34±0,02 ^a	0,34±0,02 ^a
Ácido cumárico	4,15±0,21 ^c	4,49±0,22 ^c	2,15±0,11 ^a	2,87±0,14 ^b
<i>Trans</i> resveratrol	5,59±0,28 ^d	4,79±0,24 ^c	3,43±0,17 ^a	4,14±0,21 ^b
Ácidos hidroxicinámicos libres	6,33±0,32 ^c	6,85±0,34 ^c	2,49±0,12 ^a	3,21±0,16 ^b
Ácidos hidroxicinámicos esterificados	62,96±3,15 ^{ab}	58,48±2,92 ^a	66,99±3,35 ^b	63,24±3,16 ^{ab}
Ácidos hidroxicinámicos totales	69,30±3,46 ^a	65,33±3,27 ^a	69,48±3,47 ^a	66,46±3,32 ^a

¹SNOH: Syrah navarro fin de fermentación alcohólica; SFOH: Syrah francés fin de fermentación alcohólica; SNML: Syrah navarro fin de fermentación maloláctica; SFML: Syrah francés fin de fermentación maloláctica. Los valores son medias ± S.D. (n = 3). Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas (p < 0,05).

El contenido de ácidos hidroxicinámicos totales de los vinos se dividió en dos grupos. Por un lado, los ácidos hidroxicinámicos esterificados, que representaron aproximadamente el 90 % de los ácidos hidroxicinámicos totales en todas las muestras analizadas, destacando por su mayor concentración el ácido *trans* caftarico. Por otro lado, los ácidos hidroxicinámicos libres, que representaron aproximadamente el 10 %

de los ácidos hidroxicinámicos totales en todas las muestras analizadas, destacando por su mayor concentración el ácido cumárico.

No existieron diferencias significativas en el contenido de ácidos hidroxicinámicos totales entre los diferentes clones tras la fermentación alcohólica y maloláctica, siendo estas concentraciones inferiores a las descritas por Heredia et al. (2009). Teniendo en cuenta el ratio *trans*-cutárico/*trans*-caftárico, considerado por algunos autores como un factor varietal y propuesto como posible herramienta quimio taxonómica (Ferrandino & Guidoni, 2010) no se observaron diferencias entre ambos clones de Syrah, siendo el ratio de 0,56 y 0,54 en los vinos elaborados con los clones VN 06 (clon navarro; SN) y C470 (clon francés; SF), respectivamente.

Sin embargo, se observaron diferencias significativas en el contenido de *trans* resveratrol en los diferentes clones analizados. De hecho, tras la fermentación alcohólica, los vinos elaborados con el clon VN 06 (clon navarro; SN) mostraron concentraciones superiores a las obtenidas en los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF). Sin embargo, la fermentación maloláctica produjo un descenso en la concentración de *trans* resveratrol en ambos vinos, y fueron los elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) los que mostraron contenidos significativamente superiores. Las concentraciones de *trans* resveratrol obtenidas fueron similares a las descritas por Del Barrio Galán et al. (2015) para vinos de Syrah. Cabe destacar que el *trans* resveratrol es un compuesto analizado individualmente debido a sus propiedades beneficiosas para la salud, buscando producir una mayor cantidad de éste compuesto en los vinos.

En la Tabla 7 se muestra el contenido de flavonoles de los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) y con el clon VN 06 (clon navarro; SN) tras la fermentación alcohólica (OH) y maloláctica (ML).

Se observaron diferencias significativas en el contenido de flavonoles totales de los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) y con el clon VN 06 (clon navarro; SN), tanto al final de la fermentación alcohólica, como al final de la maloláctica, y fueron los vinos elaborados con el clon francés (SF) los que mostraron contenidos más elevados.

La quercetina y la quercetina-3-glucósido fueron los flavonoles mayoritarios en todas las muestras analizadas, representando aproximadamente el 30 % y el 25 % respectivamente del contenido total de flavonoles.

La fermentación maloláctica no produjo cambios significativos en el contenido de flavonoles totales de los vinos, obteniéndose en ambos vinos un contenido similar al descrito por Hermosin et al. (2009).

Tabla 6. Concentración de flavonoles (mg/L) de los vinos Syrah

Flavonoles	SNOH ¹	SFOH ¹	SNML ¹	SFML ¹
Miricetina-3-glucósido	4,46±0,22 ^b	8,88±0,44 ^d	2,97±0,15 ^a	7,11±0,36 ^c
Quercitina-3-galactósido	2,14±0,11 ^c	3,02±0,15 ^d	0,94±0,05 ^a	9,44±0,47 ^b
Quercetina-3-glucósido	9,50±0,47 ^a	12,38±0,62 ^b	9,44±0,47 ^a	13,35±0,67 ^b
Miricetina	4,16±0,21 ^a	5,91±0,30 ^b	5,76±0,29 ^b	7,40±0,37 ^c
Quercetina	11,41±0,57 ^a	14,62±0,73 ^b	10,26±0,51 ^a	13,55±0,68 ^b
Kaempferol	2,29±0,11 ^c	2,63±0,13 ^d	1,36±0,07 ^a	1,65±0,08 ^b
Isoramnetina	3,93±0,20 ^a	4,04±0,20 ^a	4,33±0,22 ^a	5,22±0,26 ^b
Flavonoles totales	37,88±1,89 ^a	51,50±2,58 ^b	35,05±1,75 ^a	49,58±2,48 ^b

¹SNOH: Syrah navarro fin de fermentación alcohólica; SFOH: Syrah francés fin de fermentación alcohólica; SNML: Syrah navarro fin de fermentación maloláctica; SFML: Syrah francés fin de fermentación maloláctica. Los valores son medias ± S.D. (n = 3). Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

4.4. Proantocianidinas

En la Tabla 8 se muestra el contenido de taninos totales y su grado medio de polimerización de los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) y con el clon VN 06 (clon navarro; SN) tras la fermentación alcohólica (OH) y maloláctica (ML).

Tabla 7. Taninos totales (mg/L) y grado medio de polimerización (mDP) de los vinos Syrah

	SNOH ¹	SFOH ¹	SNML ¹	SFML ¹
mDP ²	12,07±0,37 ^b	10,58±0,03 ^a	10,21±0,27 ^a	10,03±0,11 ^a
Taninos totales	279,17±0,18 ^c	275,96±4,47 ^c	217,67±2,08 ^a	251,49±2,44 ^b

¹SNOH: Syrah navarro fin de fermentación alcohólica; SFOH: Syrah francés fin de fermentación alcohólica; SNML: Syrah navarro fin de fermentación maloláctica; SFML: Syrah francés fin de fermentación maloláctica. ²mDP: Grado medio de polimerización de los taninos. Los valores son medias ± S.D. (n = 3). Letras diferentes en la misma fila indican diferencias significativas ($p < 0,05$).

No se observaron diferencias significativas en el contenido de taninos totales los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) y con el clon VN 06 (clon navarro; SN) al final de fermentación alcohólica. Sin embargo, tras fermentación maloláctica se produjo una disminución del contenido en taninos del 22 % en los vinos elaborados con el clon VN 06 (clon navarro; SN) y del 9 % en los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés; SF) que acentuó estas diferencias. Por lo tanto, al final de fermentación maloláctica fueron los vinos elaborados con el clon francés los que mostraron mayor concentración. Estos resultados están de acuerdo a los mayores valores de IPT observados en los vinos elaborados con el clon francés (Tabla 3). Cabe destacar que el contenido de taninos totales de los vinos fue inferior a lo observado por otros autores en

vinos de Syrah (Heredia et al., 2009). Este hecho podría ser debido a una menor maceración de los hollejos durante la fermentación alcohólica de los vinos.

Se observaron diferencias significativas en el grado medio de polimerización (mDP) de los taninos en los vinos tras la fermentación alcohólica, siendo los elaborados con el clon navarro (SN) los que mostraron valores más altos. La fermentación maloláctica provocó una disminución del mDP en los vinos elaborados con el clon SN, y no afectó a los elaborados con el clon SF, alcanzando ambos clones valores de mDP cercanos a 10. Se debe tener en cuenta que el nivel de astringencia y amargor que aporta un tanino condensado en el vino está determinado fundamentalmente por su tamaño o grado de polimerización. De hecho, se ha observado que valores de mDP próximos a 10 indican valores máximos de astringencia de los vinos (Peña Neira, 2006). Por otro lado, conforme aumenta el mDP de los taninos, disminuye el gusto amargo, siendo valores muy bajos de este cuando se llega a 10 (Peña Neira, 2006). Por tanto, se puede decir que los taninos existentes en los vinos evaluados eran poco amargos y muy astringentes. Estos datos deben ser evaluados en el análisis sensorial.

4.5. Análisis sensorial

4.5.1. Análisis descriptivo

Por último, se llevó a cabo un análisis sensorial de los vinos tras la fermentación maloláctica. En las Figuras 11, 12 y 13 se muestran la fase visual, olfativa y gustativa, respectivamente.

Las mayores diferencias observadas en la fase visual fueron debidas al brillo de los vinos, siendo el SF el vino que recibió una mayor puntuación. Con respecto a los parámetros de tonalidad, intensidad de color y limpidez, las puntuaciones obtenidas para ambos vinos fueron muy similares (Figura 11). Esta evaluación visual no coincide con los datos obtenidos en los análisis químicos, en los que los vinos de SF mostraron mayores valores de IC, CT y antocianos totales que los vinos de SN (Tabla 3 y 5).

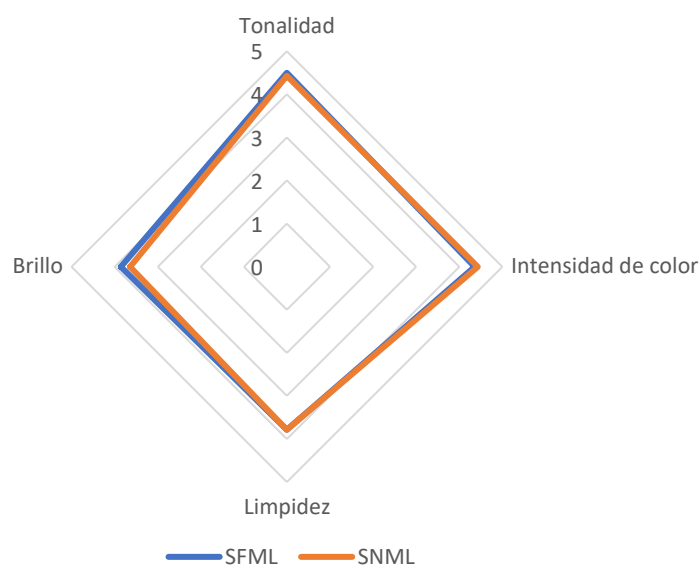


Figura 11. Fase visual de los vinos evaluados sensorialmente.
SFML: Syrah francés fin de fermentación maloláctica; **SNML:** Syrah navarro fin de fermentación maloláctica.

En lo que respecta a la fase olfativa (Figura 12), ambos vinos se caracterizaron por una elevada intensidad aromática en la que destacaban los aromas a frutas rojas y negras. Las mayores diferencias entre ambos clones se observaron en las notas a frutas rojas, azufradas y lácticas. Así, los vinos de SN obtuvieron las mayores puntuaciones para frutas rojas y azufradas, mientras que los SF, para las notas lácticas.

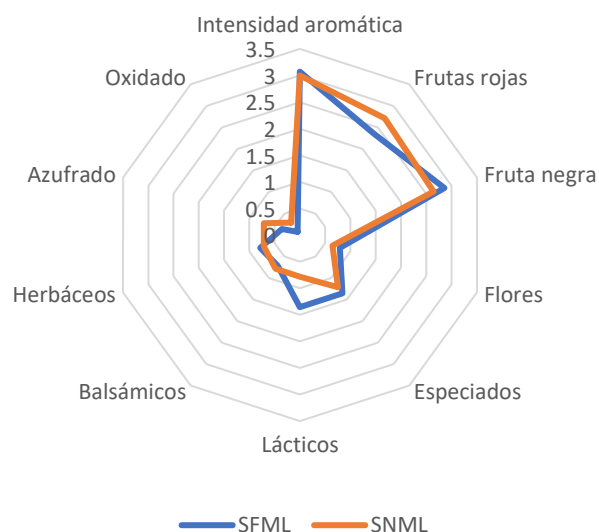


Figura 12. Fase aromática de los vinos evaluados sensorialmente.
SFML: Syrah francés fin de fermentación maloláctica; **SNML:** Syrah navarro fin de fermentación maloláctica.

En la fase gustativa (Figura 13) ambos vinos se caracterizaron por una elevada sensación de acidez, comprobándose que ambos vinos mostraron similares percepciones para las sensaciones de acidez, dulzor, volumen en boca y sequedad.

Sin embargo, existieron claras diferencias en algunos de los atributos gustativos evaluados. De hecho, los vinos de SF se caracterizaron por unas mayores sensaciones amargas, mientras que los elaborados con SN, por una mayor persistencia en boca y tanicidad.

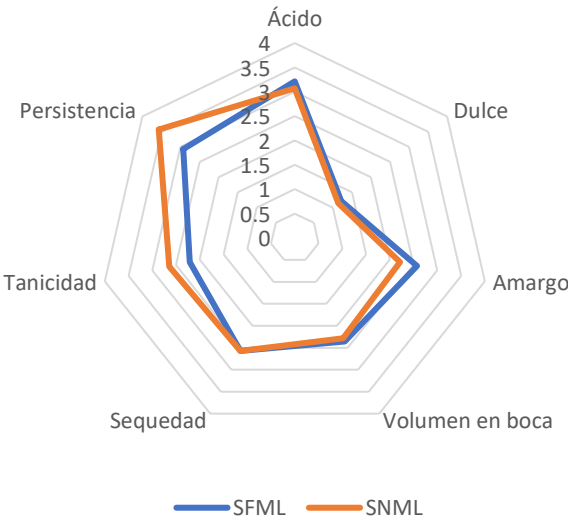


Figura 13. Fase gustativa de los vinos evaluados sensorialmente.
SFML: Syrah francés fin de fermentación maloláctica; SNML; Syrah navarro fin de fermentación maloláctica.

Por último, la valoración global de los vinos (Figura 14) mostró que los catadores prefirieron los vinos elaborados con el clon VN 06 (clon navarro), valorado éste con 3,15 puntos sobre 5, mientras que el clon C470 (clon francés) fue puntuado con 2,79 sobre 5.

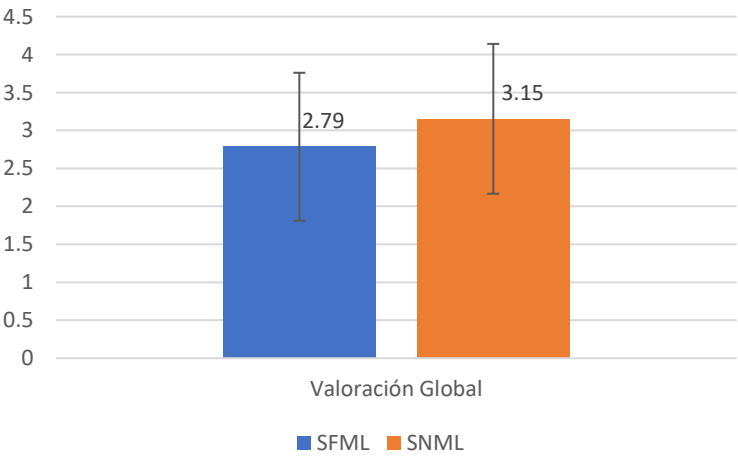


Figura 14. Valoración global de los vinos.
SFML: Syrah francés fin de fermentación maloláctica; SNML; Syrah navarro fin de fermentación maloláctica.

4.5.2. Prueba triangular

En la prueba de diferenciación por cata triangular, como se disponía de 14 participantes y había 6 puestos, se hizo un total de 56 puestos, de los cuales 28 de las respuestas fueron correctas. Como resultado final y según la tabla de niveles de significación de la prueba triangular (Figura 10), se alcanzaron el número mínimo de respuestas necesarias para alcanzar un nivel de significación suficiente, ya que para 56 puestos se necesitan 26 aciertos para alcanzar una α de 0,05. Con todo ello, se pudo afirmar que el vino elaborado con uvas de Syrah navarro (SN) y el vino elaborado con las uvas de Syrah francés (SF) fueron percibidos por los catadores como significativamente distintos en un 1 % de percepción sensorial.

5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente Trabajo Fin de Grado han permitido llegar a las siguientes conclusiones:

- En lo referente a los parámetros enológicos generales, no se encontraron diferencias significativas entre los vinos elaborados con el clon C470 (clon francés) y con el clon VN 06 (clon navarro) en cuanto a valores de grado alcohólico y pH. Sin embargo, los vinos elaborados con el clon navarro mostraron valores significativamente más altos de acidez total que los obtenidos con el clon francés.
- Los vinos elaborados con el clon C470 mostraron mayores valores de intensidad de color, color total, color debido a antocianos monómeros, de color debido a antocianos resistentes al sulfuroso, de color debido a antocianos copigmentados e índice de polifenoles totales que los vinos elaborados con el clon VN 06.
- Los vinos elaborados con el clon C470 mostraron mayor contenido de antocianos totales y flavonoles totales que los vinos elaborados con el clon VN 06. Ambos clones mostraron unos perfiles de antocianos y flavonoles similares, caracterizados por el predominio de los antocianos no acilados, y los flavonoles quercetina y quercetina-3-glucósido.
- No existieron diferencias significativas en el contenido de ácidos hidroxicinámicos totales entre los diferentes clones, siendo el ácido esterificado mayoritario el *trans* caftarico. Los vinos elaborados con el clon C470 mostraron contenidos significativamente superiores de *trans* resveratrol.
- Los vinos elaborados con el clon C470 mostraron mayor contenido de taninos totales que los vinos elaborados con el clon VN 06, no observándose diferencias significativas en el grado medio de polimerización al final de la fermentación maloláctica.
- En el análisis sensorial, ambos vinos se caracterizaron por una elevada intensidad aromática y sensación de acidez. Los vinos elaborados con el clon VN 06 obtuvieron las mayores puntuaciones para las notas a frutas rojas y azufradas, así como una mayor persistencia en boca y tanicidad. Los vinos elaborados con el clon C470 destacaron por mayores notas lácticas y sensaciones amargas. En la cata hedónica, el vino preferido por los catadores fue el vino elaborado con el clon VN 06. La cata triangular permitió la diferenciación de los vinos elaborados con los dos clones diferentes.

6. BIBLIOGRAFÍA

- BIREBENT M., 2013. Le deperissement de la Syrah et de la vigne en general. *Vibre la vigne enBio*, 119, 18-33.
- DEL BARRIO-GALAN R., MEDEL-MARABOLI M., PEÑA-NEIRA A., 2015. Effect of different aging techniques on the polysaccharide and phenolic composition and sensory characteristics of Syrah red wines fermented using different yeast trains. *Food Chemistry*, 179, 116-126.
- DOMAINE DE JONQUIERES-AUDE, 2001. Estudio comparativo de diferentes clones de la variedad Syrah. *Chambre d'Agriculture de l'Aude*.
- FERRANDINO A., & GUIDONI S. (2010). Anthocyanins, flavonols and hydroxycinnamates: an attempt to use them to discriminate *Vitis vinífera* L. cv "Barbera" clones. *European Food Research and Technology*, 230, 417–427.
- GARCÍA R., 2005. El "decaimiento del Syrah", influencia del portainjerto y del clon del Syrah. *Viveros Vitis Navarra*.
- GÓMEZ-ALONSO S., GARCÍA-ROMERO E. & HERMOSÍN-GUTIÉRREZ I., 2007. HPLC analysis of diverse grape and wine phenolics using direct injection and multidetection by DAD and fluorescence. *Journal of Food Composition and Analysis*, 20, 618-626.
- GUADALUPE Z., SOLDEVILLA A., SÁENZ-NAVAJAS M. P. & AYESTARÁN B., 2006. Analysis of polymeric phenolics in red wines using different techniques combined with gel permeation chromatography fractionation. *Journal of Chromatography A*, 1112, 112-120
- HEREDIA F.J., ESCUDERO-GILETE M.L., HERNANZ D., MELENDEZ-MARTINEZ A.J., VICARIO I.M., GONZALEZ-MIRET M.L. 2009. Influence of the refrigeration technique on the color and phenolic composition of Syrah red wines obtained by pre-fermentative cold maceration. *Food Chemistry*, 118, 377-383.
- HERMOSIN I., GARCIA E., GOMEZ S., CASTILLO N., 2009. Flavonoles en productos y subproductos de castilla la mancha; autenticidad varietal, capacidad antioxidante y aprovechamiento de orujos. <http://pagina.jccm.es/ivicam/investigacion/finalizados/flavonoles.pdf>
- HIDALGO J., 2011. Tratado de viticultura. Ed. Mundi-Prensa. Madrid
- HIDALGO J., 2011. Tratado de enología. Ed. Mundi-Prensa. Madrid

- INSTITUT FRANÇAIS DE LA VIGNE ET DU VIN 2014. Decaimiento de la Syrah: los últimos avances. Síntesis del programa interregional. IFV Terroir D' innovation, 1-8.
- KENNEDY J. A. & JONES G. P., 2001. Analysis of proantocyanidin cleavage products following acid-catalysis in the presence of phloroglucinol. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 49, 1740-1746.
- LEVENGOD J. & BOULTON, R., 2004. The variation in the colour due to copigmentation in young Cabernet Sauvignon wines. In: Red wine color: revealing the misteries. Ed. A. L. Waterhouse; J. A. Kennedy, Washington DC: American Chemical Society, 35-52.
- OIV, 1990. International Analysis Methods of Wines and Musts; OIV: París, Francia.
- OIV, 2017. Aspectos de la coyuntura mundial. <http://www.oiv.int/public/medias/5288/oiv-noteconjmars2017-es.pdf>
- PEÑA NEIRA, A. 2006. Los taninos y su importancia en la calidad de uvas y vinos. Vendimia, 18-20.
- ZAMORA MARIN F., 2013. La química del color del vino. Acenología. http://www.acenologia.com/cienciaytecnologia/quimica_color_vino_cienc1213.htm

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Viveros VITIS NAVARRA la aportación de las uvas para la elaboración del estudio y su ayuda a la hora de llevar a cabo el trabajo.

A Leticia Martínez Lapuente y Zenaida Guadalupe Mínguez, tutoras del trabajo, por su disponibilidad y ayuda en todo momento.

A las profesoras y profesores de la asignatura de Prácticas Integradas en Bodega y a los profesores de Análisis Sensorial y Ampliación de Análisis Sensorial, pues sin su ayuda y sus clases no se habría podido realizar este trabajo, y a los alumnos del grado de Enología por ayudarme en la elaboración y análisis sensorial de los vinos.